

Т.А. НЕНАСТИНА, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков,

Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ПИРОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Методом линейной вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение пирофосфатных комплексов палладия на платиновом электроде. Определено влияние концентрации лиганда и основного компонента на кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций при участии пирофосфатных комплексов. Показано, что при избытке пирофосфат-ионов лимитирующей стадией является не только стадия химической реакции, но и стадия адсорбции реагента.

Ключевые слова: пирофосфатные комплексы, кинетические параметры, потенциал, катодная реакция, палладий, скорость сканирования.

Введение

Электролитические покрытия палладием представляют большой интерес, так как они обладают ценными свойствами. Высокие механические свойства, хорошая коррозионная стойкость и удовлетворительная электропроводность палладия обеспечили ему широкое применение в электротехнической промышленности для покрытия контактов различной аппаратуры.

Известно большое количество электролитов для осаждения палладиевых покрытий [1], однако экологическая небезопасность, недостаточная стабильность, большая чувствительность к органическим и неорганическим загрязнителям, низкий катодный выход металла по току не позволяют широко использовать их на практике. Поэтому разработка нового электролита палладирования, позволяющего получать функциональные покрытия высокого качества с высоким выходом по току, остается весьма актуальной.

Пирофосфатные комплексы, как правило, устойчивы к электрохимическому восстановлению и окислению, образуют широкий спектр соединений практически со всеми ионами металлов, которые характеризуются высокой прочностью химических связей. Ранее установлено [2], что палладий образует депротонированные моно- и дипирофосфатные комплексы при pH 8 – 11. При концентрации лиганда, превышающей концентрацию комплексообразователя более чем в 50 раз, образуется комплекс $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, константа нестой-

© Т.А. Ненастина, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, 2013

кости которого составляет $2,6 \cdot 10^{-20}$.

Поэтому несомненный интерес представляет исследование полилигандных комплексов палладия с пирофосфат – ионами для установления возможности их применения как основы при создании электролита палладирования.

Методика эксперимента

Рабочие электролиты готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.». Приготовление хлорида палладия осуществляли по методике [3]. В качестве фонового электролита использовали хлорид калия. Исследуемые растворы содержали моль/дм³: Pd(II) – $10^{-3} \dots 10^{-2}$, K₄P₂O₇ – $5 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-1}$, KCl – 1.

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной герметичной ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и записью результатов двухкоординатным регистром ПДА-1. Рабочий электрод представлял собой платиновую проволоку, запаянную в стекло, площадью 0,58 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую спираль. Методика подготовки электродов описана ранее [4], электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент.

Результаты линейной (ЛВА) и циклической (ЦВА) вольтамперометрии при скоростях развертки потенциала $s = 0,002 \dots 0,05$ В/с анализировали в соответствии с разработанным алгоритмом [5].

Результаты и их обсуждение

На вольтамперограммах в катодной области (рис. 1) наблюдаются две ярко выраженные необратимые волны, причем кинетические параметры обеих катодных волн (табл. 1), связанные с процессом восстановления пирофосфатных комплексов палладия (II), существенно зависят от концентрации лиганда в электролите.

Таблица 1 – Кинетические параметры электродных процессов с участием комплексов Pd(P₂O₇)₂⁶⁻ при скорости развертки потенциала 0,02 В/с, при $c(\text{Pd(II)}) = 10^{-3}$ моль/дм³

Концентрация K ₄ P ₂ O ₇ , моль/дм ³	Кинетические параметры						
	E_c , В	$E^1_{\text{пк}}$, В	$E^1_{\text{пк/2}}$, В	$j^1_{\text{п}}$, А/м ²	$E^2_{\text{пк}}$, В	$E^2_{\text{пк/2}}$, В	$j^2_{\text{п}}$, А/м ²
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,40	0,04	0,19	0,52	-0,23	-0,15	0,24
$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,43	0,09	0,21	0,73	-0,27	-0,17	0,18
$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,47	0,12	0,23	0,87	-0,29	-0,18	0,16

При увеличении концентрации лиганда в электролите потенциалы пика и полупика первой волны $E^1_{\text{пк}}$ и $E^1_{\text{пк/2}}$ смещаются в сторону более положительных значений, в то время как $E^2_{\text{пк}}$ и $E^2_{\text{пк/2}}$ – в сторону более отрицатель-

ных. Наблюдаемое отдаление пиков, свидетельствует о необратимости электрохимического процесса.

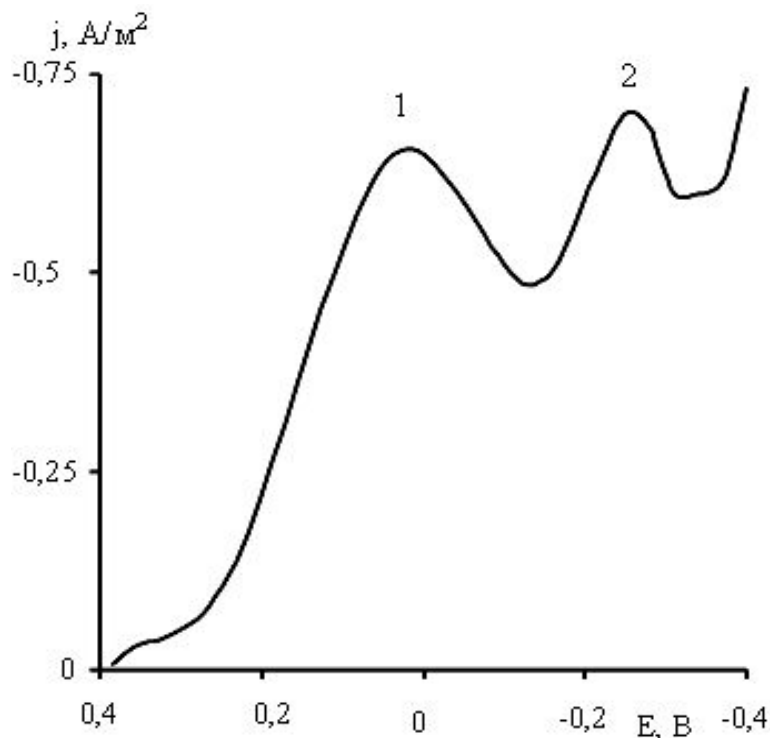


Рис. 1 – Линейная вольтамперограмма на Pt электроде, pH 10, $s = 0,05$ В/с. Состав раствора моль/дм³: $c(\text{Pd(II)}) - 1 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) - 5 \cdot 10^{-1}$, $c(\text{KCl}) - 1,0$.

Интересно отметить, что при малых скоростях развертки ($s \leq 0,02$ В/с), потенциал катодного пика $E^1_{\text{пк}}$ не изменяется, а дальнейшее повышение скорости сканирования приводит к резкому смещению в отрицательную область, тогда как $E^2_{\text{пк}}$ монотонно уменьшается с увеличением скорости развертки потенциала (табл. 2).

Таблица 2 – Кинетические характеристики электродных реакций с участием $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ комплексов в растворе (моль/дм³): $c(\text{Pd(II)}) - 10^{-3}$, $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) - 5 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{KCl}) - 1,0$

s , В/с	$E^1_{\text{пк}}$, В	$E^1_{\text{пк/2}}$, В	$E^2_{\text{пк}}$, В	$E^2_{\text{пк/2}}$, В
0,005	0,14	0,25	-0,20	-0,14
0,01	0,13	0,23	-0,21	-0,16
0,02	0,12	0,23	-0,27	-0,22
0,05	0,04	0,19	-0,30	-0,21
0,10	-0,01	0,12	-0,35	-0,30

s ,

Рассчитанный при различных концентрациях лиганда критерий Семерано для первого катодного пика составляет $X_s = 0,48$, в то время как для второго пика $X_s = 0,86$, что свидетельствует о вкладе адсорбционных явлений в ка-

тодный процесс. Критериальная зависимость $j_{\text{п}}s^{-1/2} - s$ носит ниспадающий характер для первого катодного пика, в то время как для второго $j_{\text{п}}s^{-1/2}$ возрастает с увеличением скорости сканирования потенциала. Такое поведение можно объяснить затруднением химической реакции для первого пика и адсорбции – для второго, однако при увеличении скорости сканирования потенциала их вклад нивелируется и лимитирующей становится стадия переноса заряда.

Линейность зависимости $\lg[j \cdot j_d / (j_d - j)] - \Delta E$ подтверждает вывод о смешанной кинетике и наличии лимитирующей химической стадии, следующей за стадией переноса заряда, для первого пика, в то время как второй пик обусловлен адсорбцией реагента.

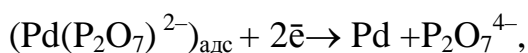
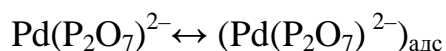
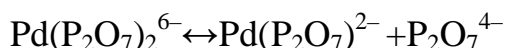
Величину αz рассчитывали по наклону линейной зависимости $E_{\text{п}}$ от логарифма скорости сканирования потенциала, используя уравнение Делакэ для необратимого электродного процесса. Для первого пика величина $\alpha \cdot z$ составляет 0,42, для второго – 0,87.

Порядки реакции по палладию, рассчитанные по зависимости $\lg j_{\text{п}} - \lg c(\text{Pd(II)})$, составляют как для катодной, так и для анодной реакции 0,5, а порядок реакции по пирофосфат-иону оказался равным $p = -1$.

О составе разряжающихся на электроде комплексов можно судить на основании анализа зависимости плотности тока обмена (или скорости электродного процесса) от концентрации лиганда при постоянном потенциале. Оказалось, что катодный ток при постоянном потенциале убывает с ростом концентрации лиганда, что свидетельствует об участии в электродной реакции частиц, отличных от преобладающих в растворе комплексов $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$.

С помощью уравнения $\frac{\partial E_{\text{пл}/2}}{\partial \ln[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]} = -(n - k) \frac{RT}{\alpha F}$ было установлено координационное число участвующих в стадии разряда комплексов, которое составило 1,01. Таким образом, на катоде восстанавливаются комплексы $\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$.

Совокупность полученных результатов позволяет представить механизм электрохимического восстановления пирофосфатных комплексов Pd(II) последовательностью превращений:



включающих предшествующую химическую стадию и адсорбцию интермедиата.

Список литературы: 1. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия / Н.В. Коровин. – М.: Наука, 1976. – 240 с. 2. Ненастина Т.А. Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II) / Т.А. Ненастина, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Вестник науки и техники. – 2006. – Вып. № 1 – 2. – С. 59 – 66. 3. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М. Ямпольский. – Л.: Машиностроение, 1971. – 310 с. 4. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с. 5. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.

Поступила в редколлегию 11.11.13

УДК 541.13

Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Т.А. НЕНАСТИНА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1937). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 93 – 97. – Бібліогр.: 5 назв.

Методом лінійної вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку пирофосфатних комплексів паладію на платиновому електроді. Визначено вплив концентрації ліганду та основного компонента на кінетичні параметри окисно-відновних реакцій за участю пирофосфатних комплексів. Показано, що за надлишку пирофосфат-іонів лімітуючою є не тільки стадія хімічної реакції, але і стадія адсорбції реагенту.

Ключові слова: пирофосфатні комплекси, кінетичні параметри, потенціал, катодна реакція, паладій, швидкість сканування

Pyrophosphate palladium complexes electrochemical behavior was investigated using linear step voltammerty. The ligand and central ion concentration effect on the complexes red-ox reactions kinetic parameters were estimated. It is shown that an excess of pyrophosphate ions is limiting not only the chemical reaction step, but the adsorption one.

Keywords: pyrophosphate complexes, kinetic parameters, the potential, the cathodic reaction, palladium, scanning speed